

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179448

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26

C04B 24/02

C04B 24/08

C04B 24/32

C04B 24/42

C08F 2/00

C08F290/06

(21)Application number : 2001-300900

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI
YAMATO FUJIO

(30)Priority

Priority number : 2000302159

Priority date : 02.10.2000

Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant capable of improving the appearance of a product surface after curing while maintaining the good fluidity of a cement composition and capable of preventing the deterioration of productivity in a centrifugal compaction product area.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer mixture obtained by copolymerizing a specified monomer (A1) such as ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group and a specified monomer (A2) such as (meth)acrylic acid and changing molar ratio (A1)/(A2) at least one time in the mid-way of reaction or a copolymer mixture salt obtained by neutralizing the copolymer mixture with alkali and an antifoaming agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-179448
(P2002-179448A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	E 4 J 0 1 1 H 4 J 0 2 7
24/02		24/02	
24/08		24/08	
24/32		24/32	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-300900(P2001-300900)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成13年9月28日 (2001.9.28)	(72) 発明者	柴 大介 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-302159(P2000-302159)	(72) 発明者	佐藤 治之 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(32) 優先日	平成12年10月2日 (2000.10.2)	(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外4名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤

(57) 【要約】

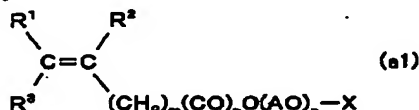
【課題】 セメント組成物の良好な流動性を維持したまま、硬化後の製品表面美観を向上でき、また遠心締め固め製品の分野では生産性の低下を防止できるセメント分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A1)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(A2)とを共重合させて得られ、前記モル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩、及び消泡剤を含有するセメント分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記的一般式(a1)で表される単量体の少なくとも 1 種(A1)と下記的一般式(a2)で表される単量体の少なくとも 1 種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも 1 回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、消泡剤(B)とを含有するセメント分散剤。

【化 1】



(式中、

R¹, R²: 水素原子又はメチル基

m: 0~2 の数

R³: 水素原子又は-COO(AO)_nX

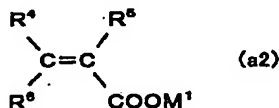
p: 0 又は 1 の数

AO: 炭素数 2~4 のオキシアルキレン基又はオキシシチレン基

n: 2~300 の数

X: 水素原子又は炭素数 1~18 のアルキル基を表す。)

【化 2】



(式中、

R⁴~R⁶: 水素原子、メチル基又は(CH₂)_mCOOM¹であり、(CH₂)_mCOOM¹はCOOM¹又は他の(CH₂)_mCOOM¹と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基のM¹, M¹は存在しない。

M¹, M¹: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m1: 0~2 の数

を表す。)

【請求項 2】 (A)と(B)の固形分重量比が、(A)/(B)=100/0.01~100/5 である請求項 1 記載のセメント分散剤。

【請求項 3】 (B)が、シリコーン系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤及びエーテル系消泡剤から選ばれる 1 種以上である請求項 1 又は 2 記載のセメント分散剤。

【請求項 4】 共重合体混合物(A)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X₂)が 1~30 (重量%)の範囲にある請求項 1~3 の何れか 1 項記載のセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 特開平 8-12396 号、特開平 7-247150 号等に開示されているような、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とから製造された共重合体からなるポリカルボン酸系のセメント分散剤は、従来のナフタレン系やメラミン系のセメント分散剤に比べて、セメント分散性、セメント組成物のフレッシュ状態での流動性、材料分離抵抗性、硬化強度発現性において優れている。更に、当業界ではポリカルボン酸系セメント分散剤について、高いポンプ圧送性、製造条件の多様化に対応する汎用性等、その性能を向上させる検討が進められており、この目的のために我々は共重合比率を調整することを提案した(特願平 11-361108 号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような優れたセメント分散剤を使用して、近年、振動締め固め製品の分野で、フレッシュコンクリートの流動性を向上し、型枠への充填性を改善したり、充填時の振動音を低減して工場の周辺環境を改善する技術が急速に普及している。その結果、振動締め固め製品では、充填時に加える振動の強度が低下して、硬化後の製品表面の残留気泡が抜けにくくなり、製品表面美観の悪化をきたすことがあった。また、遠心締め固め製品の分野では、締め固め性が不足して遠心時間が長くなり、生産性が低下することがあった。

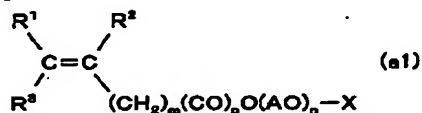
【0004】 本発明の課題は、セメント組成物の良好な流動性を維持したまま、硬化後の製品表面美観を向上でき、また遠心締め固め製品の分野では生産性の低下を防止できるセメント分散剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記的一般式(a1)で表される単量体の少なくとも 1 種(A1)と下記的一般式(a2)で表される単量体の少なくとも 1 種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも 1 回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、消泡剤(B)とを含有するセメント分散剤に関する。

【0006】

【化 3】



【0007】 (式中、

3

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

m : 0~2の数

R^3 : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$

p : 0又は1の数

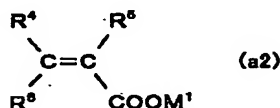
AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n : 2~300の数

X : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【0008】

【化4】



【0009】(式中、

$R^4 \sim R^6$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m_1}COOM^1$ であり、 $(CH_2)_{m_1}COOM^1$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_{m_1}COOM^1$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^1 は存在しない。

M^1, M^1 : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m_1 : 0~2の数

を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】【共重合体混合物(A)】共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a1)で表される単量体(A1)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が好ましく用いられ、 R_6 は水素原子が好ましく、 p は1が、 m_1 は0が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。

【0011】一般式(a1)で表される単量体(A1)のAO付加モル数 n は小さくなると硬化速度、分散性、粘性が低減される傾向にあり、 n が大きくなるとこれらは増加する傾向にある。従って、目的とする性能に合わせて n を選べばよい。

【0012】例えば、コンクリートの初期強度発現性を重視する場合は、 $80 \leq n$ であることが好ましく、より好ましくは $90 \leq n$ 、さらに好ましくは $100 \leq n$ 、最も好ましくは $110 \leq n$ であることである。また、 $300 < n$ では、分散

4

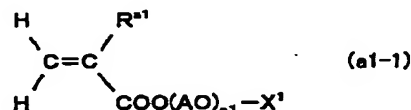
性が低下し、製造の際の重合性も低下するので、より好ましくは $n \leq 200$ 、さらに好ましくは $n \leq 150$ 、特に好ましくは $n \leq 130$ である。

【0013】コンクリートの粘性低減を重視する場合は、 $2 \leq n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $5 \leq n \leq 80$ 、さらに好ましくは $5 \leq n \leq 50$ 、最も好ましくは $5 \leq n \leq 30$ である。

【0014】初期強度発現性と粘性低減を併せ持つことが必要な場合、 n の大きなものと小さなものとを共重合することが好ましく、特に単量体(A1)として、下記一般式(a1-1)で表される単量体(A1-1)及び下記一般式(a1-2)で表される単量体(A1-2)とを併用することが好ましい。

【0015】

【化5】



20

【0016】(式中、

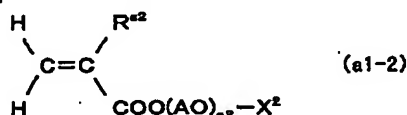
R^{11} : 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基
 n_1 : 12~300の数

X^1 : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0017】

30 【化6】



【0018】(式中、

R^{12} : 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基
 n_2 : 2~290の数(ただし、一般式(a1-1)中の n_1 との関係は、 $n_1 > n_2$ 且つ $(n_1 - n_2) \geq 10$ 、好ましくは ≥ 30 、更に好ましくは ≥ 50 である。)

X^2 : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0019】この場合、両者の平均重量比は、好ましくは $(A1-1)/(A1-2) = 0.1 \sim 8$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 2$ の範囲にあることである。なお、この平均重量比は、反応に用いる全単量体の重量比の平均である。

50 【0020】また、単量体(A1-1)、(A1-2)と、(A2)との

反応モル比 $[(A1-1) + (A1-2)] / (A2)$ は、好ましくは、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが $0.02 \sim 4$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2$ の範囲にあることである。最も好ましくは、変化前後の該モル比が共に、これらの範囲にあることである。

【0021】このような条件の下で、 $12 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 \leq 290$ 、 $n_2 + 10 \leq n_1$ であることが好ましく、より好ましくは $n_2 + 30 \leq n_1$ 、さらに好ましくは $n_2 + 50 \leq n_1$ であれば、両者の性能が顕著に発現する。さらに好ましくは $80 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 50$ 、より好ましくは $100 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 30$ 、特に好ましくは $110 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 10$ から n_1 、 n_2 を選ぶことである。

【0022】また、共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a2)で表される単量体(A2)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0023】共重合体混合物(A)は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られるが、これらのモル比 $(A1)/(A2)$ は反応途中において少なくとも1回変化されている。そして、本発明では、共重合体混合物(A)のうち、共重合体混合物(A-1)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X_1)と異なる平均重量比(X_{11})により得られた共重合体混合物(A-2)を併用することが好ましい。すなわち、共重合体混合物(A-2)は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物であって、これらのモル比 $(A1)/(A2)$ は反応途中において少なくとも1回変化されており、該共重合体混合物(A-2)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X_{11})が、共重合体混合物(A-1)の平均重量比(X_1)とは異なるものである。平均重量比は、 $[\text{単量体(A2)の合計量} / \text{全単量体量}] \times 100$ (重量%)で表され、それぞれ $1 \sim 30$ (重量%) の範囲にあることが好ましい。なお、以下この平均重量比を「(A2)平均重量比」という場合もある。また、この平均重量比(X_1)、(X_{11})は、少なくとも 1.0 (重量%)、更に少なくとも 2.0 (重量%)、特に少なくとも 3.0 (重量%) 相違することが好ましい。なお、共重合体混合物(A-1)と(A-2)とで、製造に用いる単量体(A1)、(A2)の種類が異なっている、本発明では平均重量比(X_1)、(X_{11})が異なっていればよいが、単量体(A1)、(A2)として同一の種類のものを用いるのが好ましい。

【0024】本発明では、共重合体混合物(A-1)の平均重量比(X_1)が、 $1 \sim 30$ 重量%、更に $7 \sim 20$ 重量%、特に $8 \sim 16$ 重量%であることが好ましい。そして、この共重合体混合物(A-1)を主剤として、配合系を組み立てると、各性能のバランスのよいコンクリート減水剤を得られる。

【0025】本発明においては、共重合体混合物(A-2)として、(A2)平均重量比の異なる複数の単量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体を用いることができる。実面的な面から、(A2)平均重量比の異なる $1 \sim 3$ つの単量体混合物からそれぞれ得られた $1 \sim 3$ つの共重合体混合物を用いるのが好ましい。共重合体混合物(A-2)として1つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で2つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A_1)、(A_{11})とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ(X_1)、(X_{11})とすると、

$$5 \leq (X_1) < 8 \text{ (重量\%)}$$

$$8 \leq (X_{11}) \leq 16$$

であることが好ましい。また、共重合体混合物(A-2)として2つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で3つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A_1)、(A_{11})、(A_{111})とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ(X_1)、(X_{11})、(X_{111})とすると、

$$5 \leq (X_1) < 8 \text{ (重量\%)}$$

$$8 \leq (X_{11}) \leq 16 \text{ (重量\%)}$$

$$16 < (X_{111}) \leq 30 \text{ (重量\%)}$$

であることが好ましい。

【0026】(A2)平均重量比が異なる共重合体混合物が多数存在することで広い範囲のW/Cとコンクリート温度で良好な分散性と分散保持性が発現する。特に長時間にわたる分散保持性が安定になる。その結果、W/Cの変動や温度の変動にも十分対応できるセメント分散剤となる。

【0027】上記の通り、本発明のセメント分散剤は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは $(A1)/(A2) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(A-1)、好ましくは更に共重合体混合物(A-2)を含有するが、何れにおいても、これらのモル比 $(A1)/(A2)$ は反応途中において少なくとも1回変化されている。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れでもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は $1 \sim 10$ 回、特に $1 \sim 5$ 回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり 0.0001 から 0.2 、更に 0.0005 から 0.1 、特に 0.001 から 0.05 が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比 $(A1)/(A2)$ の少なくとも何れかが $0.02 \sim 4$ の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比 $(A1)/(A2)$ が共に $0.02 \sim 4$ の範囲に

あることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比(A1)/(A2)の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05~2.5の範囲にあることが好ましい。

【0028】本発明の共重合体混合物(A)は、(A1)/(A2)モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A1)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(A2)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げられる。この方法では、単量体(A1)/(A2)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05~2.5が好ましく、より好ましくは0.1~2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物(A)は、一定の(A1)/(A2)モル比で反応させて得られる共重合体より(A1)/(A2)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0029】なお、単量体の総重量の30%以上、特に50~100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0030】重合反応は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0031】共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィオン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、単量体(A1)、単量体(A2)及び他の単量体の合計に対して0.05~50モル%が好ましい。

【0032】共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。共重合反応の反応温度は、0~120℃が好ましい。

【0033】得られた共重合体混合物は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0034】上記の製造方法により得られる共重合体混合物であって酸型のものは、酸型のままでもセメント用

分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。本発明での共重合体混合物塩とは、この酸型の共重合体混合物を一部又は完全中和した塩のことをいう。なお、酸型の共重合体混合物には、単量体(A2)として一部塩を用いて得られる共重合体混合物も含まれる。

【0035】なお、上記の製造方法により得られる共重合体混合物の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000~200,000が好ましく、20,000~100,000が特に好ましい。

【0036】なお、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数1~12のもの)エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好ましい。

【0037】〔消泡剤(B)〕消泡剤(B)としては、シリコーン系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、エーテル系消泡剤が好ましく、シリコーン系消泡剤ではジメチルポリシロキサンがより好ましく、脂肪酸エステル系消泡剤ではポリアルキレングリコール脂肪酸エステルがより好ましく、エーテル系消泡剤ではポリアルキレングリコールエーテルがより好ましい。

【0038】シリコーン系消泡剤は水と相溶性のある乳化タイプのものが好ましく、そのような乳化タイプのものとしては、KM-70、KM-73A(何れも信越シリコン社)、TSAシリーズ(ジーイー東芝シリコン(株))、FSアンチフォームシリーズ(ダウコーニングアジア社)、アンチフォームE-20(花王(株))等の市販品が挙げられる。

【0039】脂肪酸エステル系消泡剤としては、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステルを主成分とするものとしてレオゾールTWL120(花王社)、ニコフィックス、フォームレックス(何れも日華化学社)等が挙げられる。

【0040】エーテル系消泡剤としては、下記の一般式(B1)で表されるポリアルキレングリコールエーテルが挙げられる。

10

20

30

40

50

$R-O[(PO)_m(EO)_n]H$ (B1)

〔式中、Rは水素原子、炭素数6～24のアルキル基もしくはアルケニル基、又はアリール基である。POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基、m、nはそれぞれ独立して0～50の数である。なお、POとEOの配列はランダムでもブロックでも何れでも良い。〕。

【0041】一般式(B1)において、Rは水素原子又は炭素数6～18のアルキル基が好ましい。ポリアルキレングリコールエーテル系の消泡剤としては、消泡剤No.8(ポリオキシプロピレン(平均付加モル数3)ラウリルエーテル、花王社)、消泡剤No.11(ポリオキシプロピレン(平均付加モル数3)ポリオキシエチレン(平均付加モル数1)ラウリルエーテル、花王社)、SNデフォーマー15-P、フォーマスターPC(何れもサンノブコ社)、アデカブルロニックシリーズ(旭電化工業社)等の市販品が挙げられる。

【0042】消泡剤(B)としては、分散性と破泡性の観点から脂肪酸エステル系消泡剤が好ましく、また、抑泡性の観点からポリアルキレングリコール系消泡剤が好ましく、また、破泡性の観点からシリコン系消泡剤が好ましい。

【0043】〔セメント分散剤〕本発明のセメント分散剤は、(A)と(B)の合計で、セメントに対して0.02～3.0重量%(固形分として)、更に0.02～2.0重量%、特に0.1～1.5重量%の比率で使用されるのが好ましい。

【0044】また、本発明のセメント分散剤において、上記共重合体混合物(A)と消泡剤(B)の固形分重量比は、 $(A)/(B)=100/0.01\sim100/5$ 、更に $100/0.1\sim100/1$ が好ましい。

【0045】共重合体混合物(A)と消泡剤(B)は、コンクリートに対し、予め両者を混合してから添加しても、別々に添加してもよく、先に混練水で稀釈してから添加してもよい。

【0046】本発明のセメント分散剤には、前記共重合体混合物(A)で示した単量体(A1)と単量体(A2)とをモル比を変化させずに共重合して得られた共重合体又は該共重合体をアルカリで一部又は完全中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(C-1)という〕を併用することができる。共重合体(C-1)の製造に用いる単量体は前記単量体(A1)と単量体(B2)で例示したものが挙げられる。共重合体(C-1)は一般式(a1)中のnにより、性能が異なるため、共重合体混合物(A)と消泡剤(B)の種類や配合量を考慮して、要求特性に適当なnを選定する。具体的には、

- (1) 一般式(a1)中のnが1以上50未満の単量体を用いた共重合体(C-1-i)
- (2) 一般式(a1)中のnが50以上110未満の単量体を用いた共重合体(C-1-ii)
- (3) 一般式(a1)中のnが110以上300以下の単量体を用いた共重合体(C-1-iii)

が挙げられ、それぞれの性能や用途を考慮して共重合体混合物(A)と消泡剤(B)と併用すればよい。

【0047】また、本発明のセメント分散剤には、下記の一般式(c1)で表される単量体の少なくとも1種(C')と、マレイン酸又はその塩もしくは無水物(C'')とを共重合させて得られる共重合体又は該共重合体をアルカリで一部又は完全中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(C-2)という〕を併用してもよい。共重合体(C-2)の重量平均分子量は、300～300,000が好ましく、5000～100,000がより好ましい。この分子量は共重合体混合物(A)と同様に測定される。共重合体(C-2)は、マリアリムEK M、マリアリムAKM(共に日本油脂社)、スーパー200(電気化学社)の商品名で市販されているものを使用することもできる。

$R^1O(R^2O)_rR^3$ (c1)

(式中、

R^1 : 炭素数2～5のアルケニル基、好ましくはビニル基、アリル基、メタリル基、より好ましくはアリル基

R^2 : 炭素数2～3、好ましくは2のアルキレン基

R^3 : 水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、好ましくはメチル基

r: 2～150、好ましくは2～90、より好ましくは10～60、更に好ましくは20～50の数

を表す。)

【0048】これら共重合体(C-1)、(C-2)(以下、共重合体(C)という)の使用量は、共重合体混合物(A)と消泡剤(B)の量を勘案して適宜決定すればよいが、共重合体混合物(A)の特長を主とする場合は、 $[(C)/[(A)+(C)]] \times 100$ が0超50未満(重量%)が好ましく、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。また、共重合体混合物(A)と共重合体(C)の相互の効果を勘案して $[(A)/[(A)+(C)]] \times 100$ が0超50未満(重量%)の比率で用いることもでき、この場合、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。

【0049】また、本発明のセメント分散剤には、下記の一般式(c2)で表される単量体の少なくとも1種(C2)と、マレイン酸又はその塩もしくは無水物(C3)とを共重合させて得られる共重合体(C')を使用することもできる。

$RO(R'O)_rR''$ (c2)

(式中、Rは炭素数2～5のアルケニル基、R'は炭素数2～3のアルキレン基、R''は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、rは2～150の数を表す。)

【0050】また、本発明のセメント分散剤には、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(C-3)を併用してもよい(例えば特公昭63-37058号公報参照)。塩としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニウム、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2～8)ア

11

ミン等による塩を挙げることができる。市販品として、マイティ150V-2（花王（株）製）、SMF-PG（日産化学工業（株））、メルメントF-10（昭和電工（株）製）等がある。また、(C-3)と上記共重合体混合物(A)との重量比は、 $(A)/(C-3)=100/1 \sim 100/100$ が好ましく、 $100/5 \sim 100/50$ がより好ましく、 $100/5 \sim 100/30$ がより好ましい。

【0051】また、増粘性に富む、上記以外の水溶性高分子(C-4)を併用することもできる。水溶性高分子としては、下記(C-4-1)～(C-4-8)から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

(C-4-1)非イオン性セルロースエーテル

(C-4-2)アクリル酸共重合体

(C-4-3)ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコール

(C-4-4)醣酵により得られる多糖類

(C-4-5)キサンタンガム

(C-4-6)炭素数6～30の一価アルコール又は炭素数6～30の一価メルカプタン又は炭素数6～30のアルキルを有するアルキルフェノール又は炭素数6～30のアミン又は炭素数6～30のカルボン酸に、アルキレンオキサイドを平均10～1000モル付加したアルキレンオキサイド誘導体(C-4-7)炭素数6～30の一価アルコール又は炭素数6～30の一価メルカプタン又は炭素数6～30のアルキルを有するアルキルフェノールに、アルキレンオキサイドを平均10～1000モル付加したアルキレンオキサイド誘導体と、エポキシ基を1個以上有する化合物との反応生成物(C-4-8)多糖類又はそのアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基(P)と、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基及び硫酸エステル基並びにこれらの塩からなる群から選ばれる一種以上の基を部分構造として有するイオン性親水性基(Q)で置換されてなる多糖誘導体。

【0052】水溶性高分子(C-4)と共重合体混合物(A)の重量比は、上記(C-4-1)、(C-4-2)、(C-4-4)、(C-4-6)、(C-4-7)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/0.02 \sim 100/1000$ が好ましく、 $100/0.2 \sim 100/1000$ がより好ましい。また、上記(C-4-3)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/2 \sim 100/5000$ が好ましく、 $100/2 \sim 100/3000$ がより好ましい。また、上記(C-4-5)、(C-4-8)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/0.02 \sim 100/100$ が好ましく、 $100/0.2 \sim 100/20$ がより好ましく、 $100/0.2 \sim 100/10$ が特に好ましい。

【0053】また、本発明のセメント分散剤には、オキシカルボン酸又はその塩、糖類及び糖アルコールからなる群から選ばれる一種以上の化合物(C-5)を配合することができる。(C-5)のうち、オキシカルボン酸は、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸及び

12

クエン酸から選ばれる一種以上が好ましい。オキシカルボン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩等の有機塩、無機塩が挙げられる。また、(C-5)のうち、糖類は、単糖類、オリゴ糖類及び多糖類から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。単糖類は、グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖等が、オリゴ糖としては、二糖類、三糖類、デキストリン等が挙げられる。また、これら単糖類、オリゴ糖類を含む糖蜜類が挙げられる。また、(C-5)のうち、糖アルコールはソルビトールが好ましい。(C-5)としては、オキシカルボン酸又はその塩、糖類が好ましく、糖類が特に好ましい。コンクリート温度が30℃を超える過酷な条件では、サッカロース、グルコース等の単糖類、グルコン酸等のオキシカルボン酸又はその塩が好ましい。(C-5)と共重合体混合物(A)との重量比は、 $(A)/(C-5)=100/1 \sim 100/50$ が好ましく、 $100/3 \sim 100/40$ がより好ましく、 $100/3 \sim 100/30$ が更に好ましい。

【0054】本発明のセメント分散剤は、その他の添加剤(材)を含有することもできる。例えば、樹脂石鹸、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸(塩)、アルカンスルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル(塩)、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル(塩)、蛋白質材料、アルケニルコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；遅延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、蟻酸(塩)、アルカノールアミン等の早強剤又は促進剤；発泡剤；樹脂酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコーン、パラフィン、アスファルト、ワックス等の防水剤；高炉スラグ；流動化剤；防泡剤；フライアッシュ；高性能減水剤；シリカヒューム；亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；(メタ)アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。

【0055】本発明のセメント分散剤は、生コンクリート、コンクリート振動製品分野の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレバックド用、トレーミー用、グラウト用、寒中用等の種々のコンクリートの何れかの分野においても有用である。

【0056】

【実施例】<共重合体混合物(A)>表1に示す共重合体混合物を製造した。その際、単量体(A1)と(A2)のモル比

50

(A1)/(A2)を反応途中において変化させた。
[0057]

* [表1]

*

共重合体 混合物	単量体(A1)		単量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比 ^{*1}	(A1)/(A1'')/(A2) 重量比	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比 ^{*2}
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM(75)	—	MAA	0~50	0.33	92.9/0/7.1	55.6	9.5
	MPEGMM(75)	—	MAA	50~90	0.18	87.5/0/12.5	44.4	
A-II	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/38.3/8.7	16.7	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.61	60.0/29.9/10.1	22.2	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~80	0.85	60.0/32.3/7.7	16.7	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	
A-IV	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~80	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	7.3

* 1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

* 2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

共重合体 混合物	単量体(A1)		単量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比	(A1')/(A1'')/(A2) 重量比	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比
	(A1')	(A1'')						
A-I-Na	MPEGMM(75)	—	MAA	0~50	0.33	92.9/0/7.1	55.8	9.5
	MPEGMM(75)	—	MAA	50~90	0.18	87.5/0/12.5	44.4	
A-II-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.38	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/38.3/8.7	16.7	
A-III-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.8/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.61	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.85	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-IV-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	
A-V-Na	MPEGMM(9)	—	MAA	0~15	0.43	71.2/0/28.8	16.7	22.0
	MPEGMM(9)	—	MAA	15~90	0.37	79.4/0/20.8	83.3	

【0059】（注）表1及び表2中、MPEGMMは、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの略であり、（ ）内の数字はエチレンオキシド平均付加モル数である（以下同様）。また、MAAはメタクリル酸である（以下同様）。また、表2中、「-Na」はナトリウム塩であることを意味する。なお、表1、2中の共重合体混合物は以下の製造例に準じて製造した。

【0060】＜製造例1：共重合体混合物A-II及びA-II-Naの製造＞ガラス製反応容器に水329.9重量部を仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で78℃まで昇温した。次に、MPEGMM(120)の60%水溶液216.4重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液75.5重量部、メタクリル酸38.3重量部の混

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50
 合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液27.7重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液30.8重量部とを55分で滴下し、MPEGMM(120)の60%水溶液78.7重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液32.1重量部、メタクリル酸9.7重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液8.2重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液9.2重量部とを20分で滴下し、更にMPEGMM(120)の60%水溶液59.0重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液26.0重量部、メタクリル酸5.6重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液5.4重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液6.0重量部とを15分で滴下した。滴下時間ごとのモル比(A1)/(A2)を表2に示す。滴下終了後、60分間78℃で熟成させ

た後、5%過硫酸アンモニウム水溶液20.7重量部を5分で添加した。更に120分間78°Cで熟成し、表1に示す共重合体混合物A-IIを得た。さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液20.8重量部を加えて、表2に示す共重合体混合物A-II-Naを得た。この共重合体混合物A-II-Naの5重量%水溶液のpH(20°C)は5.9であった。なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を2回変化させた共重合体混合物A-III、A-III-Naは、この製造例1に準じて製造した。

【0061】<製造例2：共重合体混合物A-V-Naの製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水423重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で70°Cまで昇温した後、MPEQMM(9)を44.9重量部、メタクリル酸18.2重量部を混合した滴下用単量体液(1)と5%-2-メルカプトエタノール酸水溶液14.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液13.8重量部の3液を同時に15分間で滴下し、次いで、MPEQMM(9)を250.5重量部、メタクリル*

*酸65.2重量部を混合した滴下用単量体液(2)と5%-2-メルカプトエタノール酸水溶液59.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液57.6重量部の3液を75分間で滴下し合計90分間で滴下を終了させた。滴下終了後、同温で1時間熟成し5%過硫酸アンモニウム水溶液21.4重量部を10分かけて滴下した後、70°Cで2時間熟成させ重合反応を完結させ、48%水酸化ナトリウム水溶液57重量部を加えて中和し、表2に示す共重合体混合物A-V-Naを得た。この共重合体混合物A-V-Naの5重量%水溶液のpHは6.0(20°C)であった。なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を1回変化させた共重合体混合物A-I、A-IV、A-I-Na、A-IV-Naは、この製造例2に準じて製造した。

【0062】<消泡剤(B)>表3に示す消泡剤(B)を使用した。

【0063】

【表3】

B-I	シリコン系消泡剤 (TSA-770、ジーイー東芝シリコン(株))
B-II	シリコン系消泡剤 (KM-73A、信越シリコン社)
B-III	シリコン系消泡剤 (FSアンチフォーム013B、ダウコーニングアジア社)
B-IV	シリコン系消泡剤 (アンチフォームE-20、花王(株))
B-V	脂肪酸エステル系消泡剤 (フォームレックス797、日華化学社)
B-VI	エーテル系消泡剤 (消泡剤No.8、花王(株))
B-VII	エーテル系消泡剤 (消泡剤No.11、花王(株))
B-VIII	エーテル系消泡剤 (SNデフォーマー15-P、サンプロ社)
B-IX	エーテル系消泡剤 (フォーマスターPC、サンプロ社)
B-X	エーテル系消泡剤 (アデカフルロニック25R-2、旭電化工業(株))

【0064】<共重合体(C)>表4に示す共重合体を製造した。その際、単量体(C1)と(C2)の重量比は一定とした。

【0065】

【表4】

共重合体	単量体(C1)	単量体(C2)	(C2)重量比*1
C-I	MPEGMM (8)	MAA	22.0
C-II	MPEGMM (75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM (120)	MAA	12.6
C-IV	MPEGMM (120)	MAA	6.0
C-V	MPEGMM (120)	MAA	2.9
C-VI	AE	MA	12.7
C-VII	マイティ150V-2 (マシンスルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株))		
C-I-Na	C-Iのナトリウム塩(中和度70%)		
C-III-Na	C-IIIのナトリウム塩(中和度70%)		
C-IV-Na	C-IVのナトリウム塩(中和度70%)		
C-V-Na	C-Vのナトリウム塩(中和度70%)		

*1: (C2)/[(C1)+(C2)]の重量比

【0066】(注)表4中、AEはメトキシポリエチレングリコール (n=32) モノアリルエーテルの略であり、MAは無水マレイン酸である。

【0067】<コンクリート試験条件>

(1) 材料

W=水道水

C=普通ポルトランドセメント(比重=3.16)

LS=石灰石微粉末(比重=2.70、ブレン値=5200)

細骨材=関東君津産(比重=2.63)

*粗骨材=茨城産碎骨(比重=2.62)

$W/C = (Wの単位重量 / Cの単位重量) \times 100\%$

$s/a = [細骨材容積 / (細骨材容積 + 粗骨材容積)] \times 100\%$

(2) 配合

30 上記材料により調製したコンクリートの配合を表5に示す。

【0068】

* 【表5】

	W/C (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	LS (kg/m ³)
配合 I	43.2	48.0	160	370	0
配合 II	30.0	48.0	165	400	150
配合 III	34.0	40.0	170	500	0

【0069】(3) 性能評価

50 コンクリート30リットル分の材料と分散剤を、強制2軸

ミキサー（50リットル）に投入し、90秒間混練し、排出直後の以下の性能を評価した。なお、いずれの試験も室温20℃（コンクリート温度20℃）で実施した。結果を表6～10に示す。表6、7は表5のコンクリート配合Iに対して、表8、9は表5のコンクリート配合IIに対して、表10は表5のコンクリート配合IIIに対して実施した結果である。

【0070】＜3-1：配合Iによる評価＞

（3-1-1）添加率初期スランプ値（JIS-A1101）が2±1cmになるのに要する共重合体混合物(A)成分と共重合体(C)の固形分の総粉体に対する添加率を測定する。

数値が小さい程、分散性が良い。

*

××：気泡数が20個以上で、未充填部が一部に残る。

×：気泡数が20個以上で、未充填部はない。

△：気泡数が5～19個で、直径1～2mmの気泡が多数存在する。

○：気泡数が5～19個で、直径1～2mmの気泡の残留が認められる。

○○：気泡数が4個以下で、直径1～2mmの気泡の残留が認められる。

◎：気泡数が4個以下で、直径1～2mmの気泡が認められない。

【0074】（3-1-4）蒸気養生強度

30分後のスランプ値を測定した後のコンクリートを、圧縮試験用型枠（試験体直径10cm、試験体高さ20cm）に充填し、30分室温に静置後、65℃×4時間の蒸気養生を行った。蒸気養生後、20℃で1時間静置した後、試験体の圧縮強度をJIS-A1132/A1108に準じて測定した。

【0075】＜3-2：配合IIによる評価＞

（3-2-1）添加率

スランプフロー値650±10mm〔高流動コンクリート施工指針（コンクリートライブラリー93）〕となるのに要する共重合体混合物(A)成分と共重合体(C)の固形分の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

【0076】（3-2-2）保持性

初期スランプ値に対する、30分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0077】（3-2-3）表面美観

上記（3-1-3）に同じ。

【0078】＜3-3：配合IIIによる評価＞

（3-3-1）添加率

初期スランプ値（JIS-A1101）が8±1cmになるのに要する共重合体混合物(A)成分と共重合体(C)の固形分の総

*【0071】（3-1-2）保持性初期スランプ値に対する、30分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0072】（3-1-3）表面美観30分後のスランプ値を測定した後のコンクリートを、マシン油を剥離剤として塗布した縦10cm×横20cm×高さ50cmの型枠に充填し、テーブルバイブレーターで15秒間微振動を加え、試験体を成形した。硬化後のコンクリート表面にある直径2mm以上の気泡の個数を100cm²の面積について測定し、以下の基準で表面美観を判定した。

【0073】

粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

【0079】（3-3-2）保持性

上記（3-1-2）に同じ。

【0080】（3-3-3）コンクリートの締まり程度30分後のスランプ値を測定した後のコンクリート、内径20cm、高さ30cmの遠心成形用型枠に13kg投入して遠心締め固めを行った。遠心条件は、重力加速度5Gで1分、次いで15Gで2分、30Gで6分とした。30Gでの遠心工程で、2分後、4分後、6分後の締まり程度を目視で観察し、以下の基準で評価した。

○：平滑的に締まっている。

△：内面又は外面の平滑性がやや悪い。

×：砂利が露出し、内面又は外面の平滑性が著しく悪い。

【0081】（3-3-4）圧縮強度

上記（3-3-3）において、30Gでの遠心工程で、4分後の試験体の28日後の圧縮強度を、JIS-A1132/A1108に準じて測定した。

【0082】

【表6】

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		(A)又は(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 状態	蒸気養生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%*	種類	重量%				
比較例	1-1	—	—	—	—	—	B-V	0.20	0.70	47	× ×	8.8
	1-2	—	—	—	—	—	B-V	0.20	0.25	70	△	6.7
	1-3	—	—	—	—	—	B-V	0.20	0.22	82	×	9.0
	1-4	A-I (X=9.5)	100	—	—	—	—	—	0.22	75	×	8.5
実施例	1-1	A-III (X=12.3)	100	—	—	—	B-V	0.20	0.22	77	△	9.0
	1-2	A-II (X=13.9)	65.0	A-IV (X=7.3)	35.0	—	B-V	0.20	0.20	82	○	9.1
	1-3	A-III-Na (X=12.3)	100	—	—	—	B-V	0.20	0.23	78	△	9.1
	1-4	A-II-Na (X=13.9)	65.0	A-IV-Na (X=7.3)	35.0	—	B-V	0.20	0.20	84	○	9.0

*消泡剤(B)の重量%は、共重合体混合物(A)及び共重合体(C)の固形分の総量に対する重量%である(以下同様)。

【0083】表中、Xは、共重合体混合物(A)の製造の際の全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比、Yは、共重合体(C)の製造の際の全単量体に対する単量体(C2)の平均重量比である(以下同様)。

【0084】

【表7】

	共重合体混合物(A)				消泡剤(E)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 状態	蒸気発生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
2-1	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-I	0.30	C-I (Y=22.0)	20	—	—	0.22	80	〇〇	8.0
2-2	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.30	C-II (Y=9.2)	20	—	—	0.20	82	〇〇	8.8
2-3	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-VI	0.30	C-VI (Y=12.7)	20	—	—	0.22	88	〇〇	8.7
2-4	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-X	0.30	C-I (Y=22.0) C-V (Y=2.9)	10 10	—	—	0.22	80	〇〇	8.5
2-5	A-II (X=13.9)	50	—	—	B-VIII	0.30	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0) C-VII	5 35 10	—	—	0.20	88	〇〇	9.0
2-6	A-II (X=13.9)	45	A-IV (X=7.3)	45	B-IX	0.30	—	—	サカロース	10	0.24	90	◎	8.0
2-7	A-II-Na (X=13.9)	50	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-V	0.30	C-VI-Na (Y=12.7)	20	—	—	0.22	87	〇〇	8.6
2-8	A-II-Na (X=13.9)	50	A-I-Na (X=9.5)	30	B-IX	0.30	C-I-Na (Y=22.0) C-V-Na (Y=2.8)	10 10	—	—	0.22	91	〇〇	8.5
2-9	A-II-Na (X=13.9)	70	A-V-Na (X=22.0)	20	B-IX	0.30	—	—	サカロース	10	0.24	92	◎	7.8

実施例

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 状態	熱気養生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
3-1	A-II (X=13.9)	40	A-IV (X=7.3)	30	B-II	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	-	-	0.22	90	◎	10.0
3-2	A-II (X=13.9)	36	A-IV (X=7.3)	27	B-IV	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	18 9	グリコン酸 ナトリウム	10	0.25	95	◎	8.0
3-3	A-II (X=13.9)	32	A-IV (X=7.3)	24	B-VI	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子A	20	0.24	90	◎	9.0
3-4	A-II (X=13.9)	39.99	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子B	0.01	0.24	92	◎	9.8
3-5	A-II (X=13.9)	41	A-IV (X=7.3)	34	B-VI	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子C	1.00	0.24	92	◎	9.0
3-6	A-II (X=13.9)	39.5	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子D	0.50	0.24	91	◎	8.8

実施例

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 状態	蒸気発生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
3-7	A-II-Na (X=13.9)	36	A-IV-Na (X=7.3)	27	B-IV	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=8.0)	18 9	グルコン酸 ナトリウム	10	0.25	97	◎	9.1
3-8	A-II-Na (X=13.9)	32	A-IV-Na (X=7.3)	24	B-VII	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=8.0)	18 8	水溶性 高分子A	20	0.24	91	◎	8.9
3-9	A-II-Na (X=13.9)	39.99	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=8.0)	20 10	水溶性 高分子B	0.01	0.24	92	◎	9.9
3-10	A-II-Na (X=13.9)	41	A-IV-Na (X=7.3)	34	B-VII	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=8.0)	16 8	水溶性 高分子C	1.00	0.24	93	◎	9.0
3-11	A-II-Na (X=13.9)	39.5	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=8.0)	20 10	水溶性 高分子D	0.50	0.24	90	◎	8.7
実施例														

【0087】表8、9中の水溶性高分子は以下のものである。

- ・水溶性高分子A：ポリエチレングリコール（重量平均分子量20000）
- ・水溶性高分子B：オクタデシル（置換度0.0032）-3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル（置換度0.332）-ヒドロキシエチルセルロース
- ・水溶性高分子C：オレイルアルコールのEO平均200モ

ル付加物

- 40 ・水溶性高分子D：オレイルアルコールのEO平均200モル付加物と、ビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応生成物（特開平8-73250号の製造例12の水溶性高分子N 0.12）。

【0088】

【表10】

	比較例	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	エポキシの縮まり程度			蒸気養生強度 (N/mm)
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%			2分後	4分後	6分後	
	4-1	-	-	-	-	B-V	0.10	C-II ($\gamma=92$)	100	0.15	65	x	○	○	8.4
	4-1	A-II ($\alpha=13.9$)	65.0	A-IV ($\alpha=7.3$)	35.0	B-V	0.10	-	-	0.13	80	○	○	○	10.1
	4-2	A-II-Na ($\alpha=13.9$)	65.0	A-IV-Na ($\alpha=7.3$)	35.0	B-V	0.10	-	-	0.13	82	○	○	○	10.3

【0089】比較例1-1から、メラミン系分散剤(C-VI)の場合には比較的多量の使用にもかかわらず、消泡剤(B)を併用しても、保持力の低下が大きく、充填状態が悪く、硬化後の供試体の表面に未充填部分(いわゆるジャンカ)が残ることがわかる。また、比較例1-2から、EO平均付加モル数 n の小さい共重合体(C-I)の場合には、表面美観は比較的良いが、蒸気養生強度が低いことがわかる。また、比較例1-3から、EO平均付加モル数 n の大きい共重合体(C-IV)の場合には、フレッシュコンクリートの粘性が高く、硬化後の美観に大きな気泡が残ることがわかる。また、比較例1-4から、共重合体混合物(A)単独では、硬化後の表面に小さい気泡が多量に残り、蒸気養生強度もやや低いことがわかる。

【0090】一方、実施例1-1~1-4から、共重合体混合物(A)と消泡剤(B)との併用により、比較例1-1~1-4に比べて、分散性、表面美観、蒸気養生強度がバランス良く発現していることがわかる。特に実施例1-2から、共重合体混合物(A)を複数使用すると、保持性が改善され、充填時の流動性が良好で、表面美観の改善効果が向上することがわかる。

【0091】また、実施例2-1~2-9から、共重合体混合物(A)と消泡剤(B)の併用系に、更に共重合体(C)を配合すると、共重合体(C)の特性に応じてフレッシュ状態が良好となり、更に表面美観が改善されることがわかる。

【0092】また、実施例3-1~3-11から、本発明のセメント分散剤を、高流動コンクリートに適用した場合で

も、分散保持性、表面美観、蒸気養生強度はバランス良く良好に発現することがわかる。
【0093】また、比較例4-1と実施例4-1、4-2の対比 *

* から、遠心締め固め方式においても、本発明のセメント分散剤を使用することにより、分散保持性、遠心締め固め性、蒸気養生強度が良好に発現することがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 4 B 24/42		C 0 4 B 24/42	
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A
290/06		290/06	
(72)発明者 倭 富士桜		F ターム (参考)	4J011 AA05 BA05 BB01 BB03 BB04
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研			BB05 BB06
究所内			4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07
			AJ01 BA06 BA07 CB02 CB03
			CB04 CB09 CD01 CD09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179448

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl. C04B 24/26
C04B 24/02
C04B 24/08
C04B 24/32
C04B 24/42
C08F 2/00
C08F290/06

(21)Application number : 2001-300900

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI
YAMATO FUJIO

(30)Priority

Priority number : 2000302159 Priority date : 02.10.2000 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant capable of improving the appearance of a product surface after curing while maintaining the good fluidity of a cement composition and capable of preventing the deterioration of productivity in a centrifugal compaction product area.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer mixture obtained by copolymerizing a specified monomer (A1) such as ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group and a specified monomer (A2) such as (meth)acrylic acid and changing molar ratio (A1)/(A2) at least one time in the mid-way of reaction or a copolymer mixture salt obtained by neutralizing the copolymer mixture with alkali and an antifoaming agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

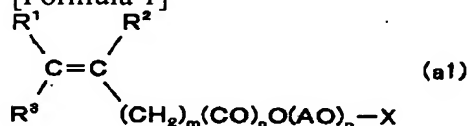
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

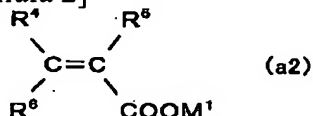
[Claim 1] Carry out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and it is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least]] called copolymer mixture (A) in both, and the cement dispersing agent containing a defoaming agent (B).

[Formula 1]



(The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

[Formula 2]



(The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) m1COOM2, and m(CH2) 1COOM2 may form COOM1 or other m(CH2)1COOM(s)2, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[Claim 2] The cement dispersing agent according to claim 1 whose solid content weight ratios of (A) and (B) are (A)/(B) = 100 / 0.01 - 100/5.

[Claim 3] The cement dispersing agent according to claim 1 or 2 whose (B) is one or more sorts chosen from a silicone system defoaming agent, a fatty-acid-ester system defoaming agent, and an ether system defoaming agent.

[Claim 4] The cement dispersing agent of claims 1-3 which have the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A) in the range of 1-30 (% of the weight) given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a cement dispersing agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The cement dispersing agent of a polycarboxylic acid system which consists of a copolymer manufactured from a polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester system monomer which is indicated by JP,8-12396,A, JP,7-247150,A, etc., and the acrylic-acid (meta) system monomer is excellent in cement dispersibility, the fluidity in the fresh condition of a cement constituent, segregation resistance, and hardening on-the-strength manifestation nature compared with the cement dispersing agent of the conventional naphthalene system or a melamine system. Furthermore, in this industry, about the polycarboxylic acid system cement dispersing agent, examination which raises those engine performance, such as high pump pumpability and versatility corresponding to diversification of manufacture conditions, is advanced, and we proposed adjusting a copolymerization ratio for this purpose (Japanese Patent Application No. No. 361108 [11 to]).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Such an outstanding cement dispersing agent is used and the technique of improving the fluidity of fresh concrete, improving the restoration nature to shuttering, or reducing the oscillating sound at the time of restoration, and improving the circumference environment of works has spread quickly in the field of an oscillating compaction product in recent years. Consequently, with the oscillating compaction product, the reinforcement of vibration added at the time of restoration fell, it was hard coming to escape the residual air bubbles on the front face of a product after hardening, and aggravation of a product surface fine sight might be caused. Moreover, in the field of the centrifugal compaction product, compaction nature might be insufficient, centrifugal time amount might become long, and productivity might fall.

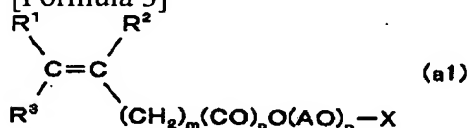
[0004] The technical problem of this invention is offering the cement dispersing agent which can improve the product surface fine sight after hardening, and can prevent the fall of productivity in the field of a centrifugal compaction product, with the good fluidity of a cement constituent maintained.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention carries out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least] It is related with] called copolymer mixture (A) in both, and the cement dispersing agent containing a defoaming agent (B).

[0006]

[Formula 3]

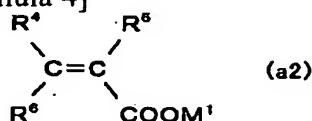


[0007] (The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-

18.)

[0008]

[Formula 4]



[0009] (The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH₂)^{m1}COOM₂, and m (CH₂)¹COOM₂ may form COOM₁ or other m(CH₂)¹COOM(s)₂, and an anhydride, and M₁ and M₂ of those radicals do not exist in that case.)

M₁, M₂: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m₁:0-2.

[0010]

[Embodiment of the Invention] [Copolymer mixture (A)] as a monomer (A1) expressed with the general formula (a1) used for manufacture of copolymer mixture (A) A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polybutylene glycol, a methoxy polystyrene glycol, A piece end alkyl blockade polyalkylene glycol and acrylic acids (meta), such as an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, An esterification (half) object with a maleic acid, and a etherification object with allyl alcohol (meta), An acrylic acid, a maleic acid, the ethylene oxide to allyl alcohol (meta), and a propylene oxide addition product are used preferably, R₃ has a desirable hydrogen atom, and, as for m, 0 is [p / 1] and (meta) desirable. It is the esterification object of alkoxy ** especially a methoxy polyethylene glycol, and an acrylic acid (meta) more preferably.

[0011] AO addition mol several n of the monomer (A1) expressed with a general formula (a1), when it becomes small, it is in the inclination for a cure rate, dispersibility, and viscosity to be reduced, and if n becomes large, these will tend to increase. Therefore, what is necessary is just to choose n in all as the target engine performance.

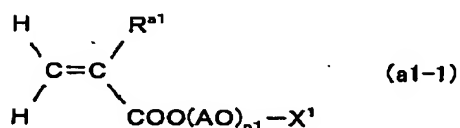
[0012] For example, when thinking the early-age-strength manifestation nature of concrete as important, it is desirable that it is 80<=n and they are [100<=n and] 110<=n most preferably preferably [it is more desirable and] to 90<=n and a pan. moreover -- since dispersibility falls and the polymerization nature at the time of being manufacture also falls in 300<n -- more -- desirable -- n<=200 -- further -- desirable -- n<=150 -- it is n<=130 especially preferably.

[0013] the case where viscous reduction of concrete is thought as important -- 2<=n<=100 -- desirable -- more -- desirable -- 5<=n<=80 -- further -- desirable -- 5<=n<=50 -- it is 5<=n<=30 most preferably.

[0014] When it is required to have early-age-strength manifestation nature and viscous reduction, it is desirable to copolymerize the big thing of n and a small thing, and it is desirable especially as a monomer (A1) to use together the monomer (A1-2) expressed with the monomer (A1-1) and the following general formula (a1-2) which are expressed with the following general formula (a1-1).

[0015]

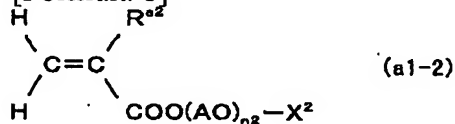
[Formula 5]



[0016] (the inside of a formula, a R_{al}:hydrogen atom or the oxy-alkylene group of the methyl group AO:carbon numbers 2-4, or an oxy-styrene radical -- desirable -- several X [of carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene group n₁:12-300 -- 1:hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is expressed preferably.)

[0017]

[Formula 6]



[0018] A hydrogen atom or a methyl group AO: Ra2: the inside of a formula, the oxy-alkylene group or oxy-styrene radical of carbon numbers 2-4, preferably oxy-alkylene group [of carbon numbers 2-3] n the number of 2:2-290 (however, the relation of n1 in a general formula (a1-1) -- $n1 > n2$ and $(n1 - n2) \geq 10$ -- desirable -- ≥ 30 -- it is ≥ 50 still more preferably.)

X2: a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 preferably. .

[0019] in this case, both average weight ratio -- desirable -- $/(A1-1) (A1-2) = 0.1-8$ -- it is 0.2-2.5, and being in the range of 0.4-2 preferably especially more preferably. In addition, this average weight ratio is the average of the weight ratio of all the monomers used for a reaction.

[0020] moreover, reaction mole-ratio [of a monomer (A1-1), (A1-2), and (A2)] $[(A1-1) + (A1-2)]/(A2)$ -- desirable -- this mole ratio before and behind change -- at least -- or [any] -- 0.02-4 -- it is 0.05-2.5, and being in the range of 0.1-2 preferably especially still more preferably. This mole ratio before and behind change is being in these range most preferably [both].

[0021] Under such conditions, it is desirable that it is $12 \leq n1 \leq 300$, $2 \leq n2 \leq 290$, and $n2 + 10 \leq n1$, and if it is $n2 + 50 \leq n1$ preferably [it is more desirable and] to $n2 + 30 \leq n1$ and a pan, both engine performance will be notably discovered. further -- desirable -- $80 \leq n$ -- $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 50$ -- more -- desirable -- $100 \leq n$ -- $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 30$ -- especially -- desirable -- $110 \leq n$ -- it is choosing $1 \leq 300$ and $2 \leq n2 < 10$ to $n1$ and $n2$.

[0022] moreover, as a monomer (A2) expressed with the general formula (a2) used for manufacture of copolymer mixture (A) Monocarboxylic acid system monomers, such as an acrylic acid and a crotonic acid, a maleic acid, (Meta) Dicarboxylic acid system monomers, such as an itaconic acid and a fumaric acid, these anhydrides, or a salt, For example, the monochrome by which an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and a hydroxyl group may be permuted, JI and trialkyl (carbon numbers 2-8) ammonium salt -- desirable -- more -- desirable -- an acrylic acid (meta), a maleic acid, and a maleic anhydride -- they are acrylic acids (meta) or these alkali-metal salts still more preferably.

[0023] Although copolymer mixture (A) makes the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of $/(A1) (A2) = 0.02-4$ and is obtained, these mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least] (A2). And it is desirable to use together the copolymer mixture (A-2) obtained by average weight ratio (XII) which is different from the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A-1) among copolymer mixture (A) in this invention. Copolymer mixture (A-2) namely, the above-mentioned monomer (A1) (A2) It is the copolymer mixture which was made to react preferably by the mole ratio of the range of $/(A1) (A2) = 0.02-4$, and was obtained. These mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least]. The average weight ratio (XII) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing this copolymer mixture (A-2) differs from the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1). As for an average weight ratio, it is desirable that it is expressed with the total quantity of a monomer (A2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight), and is in the range of 1-30 (% of the weight), respectively. In addition, this average weight ratio may be called below "average weight (A2) ratio." moreover, this average weight ratio (XI) and (XII) -- at least 1.0 (% of the weight) -- it is still more desirable at least 2.0 (% of the weight) and to carry out 3.0 (% of the weight) differences at least especially. In addition, although the average weight ratio (XI) should just differ from (XII) in this invention even if the monomer (A1) used for manufacture differs from the class of (A2) with copolymer mixture (A-1), it is desirable to use the thing of a monomer (A1) and the class same as (A2) (A-2).

[0024] It is desirable that the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1) is 8 - 16 % of the weight further seven to 20% of the weight one to 30% of the weight especially in this invention. And if a combination system is assembled by using this copolymer mixture (A-1) as base resin, the good concrete water reducing agent of the balance of each engine performance can be obtained.

[0025] In this invention, two or more copolymers obtained from two or more monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ as copolymer mixture (A-2), respectively can be used. It is desirable to use 1-3 copolymer mixture obtained from 1-3 monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ, respectively from a practical field. When using one copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using two copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai) and (Aii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi) and (Xii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight).

It is desirable that it is $8 \leq (Xii) \leq 16$. Moreover, when using two copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using three copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai), (Aii),

and (Aiii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi), (Xii), and (Xiii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight).

$8 \leq (Xii) \leq 16$ (% of the weight)

$16 < (Xiii) \leq 30$ (% of the weight)

It comes out and a certain thing is desirable.

[0026] (A2) Good dispersibility and distributed holdout are discovered at W/C and concrete temperature of the large range that much copolymer mixture with which average weight ratios differ exists. The distributed holdout especially covering long duration becomes stability. Consequently, it becomes the cement dispersing agent which can respond also to fluctuation of W/C, or fluctuation of temperature enough.

[0027] the copolymer mixture (A-1) which the cement dispersing agent of this invention made the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of $(A1)/(A2) = 0.02-4$, and was obtained as above-mentioned, although copolymer mixture (A-2) is contained further preferably (A2) Also in any, these mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least]. Any of an increment, reduction, and those combination are easy to be sufficient as change of this mole ratio. In this mole ratio, when [gradual] it is, and carrying out and making it change intermittently, especially the count of change has 1 - 5 desirable times 1 to 10 times. Moreover, although any of a linear change, an exponential change, and other change are sufficient when changing this mole ratio continuously, as for the degree of change, 0.2, further 0.0005 to 0.1, especially 0.001-0.05 are desirable from per [0.0001] minute. Moreover, this mole ratio has the desirable thing of mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) which it is in the range of 0.02-4 at least any they are, and it is desirable that especially both mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) is in the range of 0.02-4. Moreover, although various modes have change of a mole ratio as described above, it is desirable at least 0.05 and that the difference of the maximum of this mole-ratio $(A1)/(A2)$ and the minimum value in all copolymerization reactions is especially in the range of 0.05-2.5 in any case.

[0028] Although the copolymer mixture (A) of this invention is obtained by the manufacture approach of having the process which $(A1)/(A2)$ mole ratio is changed once [at least], and carries out a polymerization Dropping of a monomer (A2) is started to dropping initiation and coincidence of the water solution of a monomer (A1), and, specifically, the approach which each mole ratio changes a dropping flow rate (a part for weight section/), and carries out predetermined time dropping so that it may become the predetermined range is mentioned to them. By this approach, as for the variation (difference of maximum and the minimum value) of a monomer $(A1)/(A2)$ mole ratio, 0.05-2.5 are desirable, and it is 0.1-2 more preferably. It is surmised that the copolymer mixture (A) obtained by changing a mole ratio even once like this approach in the middle of a reaction is the mixture of the copolymer of a large number with distribution of $(A1)/(A2)$ mole ratio larger than the copolymer which is made to react by the fixed $(A1)/(A2)$ mole ratio, and is obtained.

[0029] In addition, the thing of the AUW of a monomer for which a dropping flow rate is changed and is manufactured especially as mentioned above 50 to 100% 30% or more is desirable.

[0030] A polymerization reaction may be performed under existence of a solvent. As a solvent, ketones, such as ester; acetones [, such as aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate,], such as alicyclic hydrocarbon; n-hexanes [, such as an aromatic hydrocarbon; cyclohexane], such as lower alcohol; benzene, such as water, a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, toluene, and a xylene, and a methyl ethyl ketone, can be mentioned. Also in these, handling is easy and water and lower alcohol are desirable from the soluble point of a monomer and a polymer.

[0031] A polymerization initiator can be added in a copolymerization reaction. As a polymerization initiator, organic peroxide, an inorganic peroxide, a nitril system compound, an azo system compound, a diazo compound, a sulfinic-acid system compound, etc. can be mentioned. 0.05-50-mol% of the addition of a polymerization initiator is desirable to the sum total of a monomer (A1), a monomer (A2), and other monomers.

[0032] A chain transfer agent can be added in a copolymerization reaction. As a chain transfer agent, a low-grade alkyl mercaptan and low-grade mercapto fatty acid, a thio glycerol, thiomalic acid, 2-mercaptoethanol, etc. can be mentioned. The reaction temperature of a copolymerization reaction has desirable 0-120 degrees C.

[0033] The obtained copolymer mixture can carry out deodorization processing if needed. Since an unpleasant smell tends to remain in a polymer when thiols, such as mercaptoethanol, are used especially as a chain transfer agent, it is desirable to carry out deodorization processing.

[0034] Although it is the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach and an

acid type thing can be applied as a dispersant for cement also with an acid type, it is desirable to make it the form of a salt by neutralization by alkali from a viewpoint which controls hydrolysis of the ester by acidity. As this alkali, the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, II, a trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, II, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. (Meta) When using an acrylic-acid system polymer as a dispersant for cement, it is desirable a part or to carry out full neutralization. The copolymer mixture salt in this invention means a part or the thing of a salt which carried out full neutralization for this acid type copolymer mixture. In addition, the copolymer mixture obtained in part, using a salt as a monomer (A2) is also contained in acid type copolymer mixture.

[0035] In addition, in order that the weight average molecular weight [the gel-permeation-chromatography method, polyethylene-glycol conversion, column:G4000PWXL+G2500PWXL (TOSOH CORP. make), eluate:0.2M phosphate buffer solution / acetonitrile =7/3 (volume ratio)] of the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach may acquire dispersibility sufficient as a dispersant for cement, 10,000-200,000 are desirable and 20,000-especially 100,000 are desirable.

[0036] In addition, further the monomer that can copolymerize acrylonitrile, acrylamide (meta), styrene, acrylic-acid (meta) alkyl (thing of carbon numbers 1-12 which may have hydroxyl group) ester, a styrene sulfonic acid, etc. may be used together. Although these can be used among [all] a monomer by 50 or less % of the weight and 30 more% of the weight or less of the ratio, 0 % of the weight is desirable.

[0037] [Defoaming agent (B)] As a defoaming agent (B), a silicone system defoaming agent, a fatty-acid-ester system defoaming agent, and an ether system defoaming agent are desirable, dimethylpolysiloxane is more desirable in a silicone system defoaming agent, polyalkylene glycol fatty acid ester is more desirable in a fatty-acid-ester system defoaming agent, and polyalkylene glycol ether is more desirable in an ether system defoaming agent.

[0038] The water and emulsification type thing with compatibility of a silicone system defoaming agent is desirable, and commercial items, such as KM-70, KM-73A (all are Shin-etsu silicon companies), TSA series (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), FS antiform series (Dow Corning Asia), and an antiform E-20 (Kao Corp.), are mentioned as a such emulsification type thing.

[0039] As a fatty-acid-ester system defoaming agent, LEO ZORU TWL120 (Kao Corp.), NIKOFIKKUSU, form REXX (all are Japanese flower chemistry companies), etc. are mentioned as what uses polyalkylene glycol fatty acid ester as a principal component.

[0040] As an ether system defoaming agent, the polyalkylene glycol ether expressed with the following general formula (B1) is mentioned.

$R-O[(PO)m(EO)n]H$ (B1) R is a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 6-24, an alkenyl radical, or an aryl group among [type. In PO, an oxypropylene radical becomes independent, in EO, an oxyethylene radical, and m and n become independent, respectively, and it is the number of 0-50. In addition, the array of PO and EO may be random or a block or any is sufficient as it.]

[0041] In a general formula (B1), a hydrogen atom or the alkyl group of R of carbon numbers 6-18 is desirable. As a defoaming agent of a polyalkylene glycol ether system, commercial items, such as defoaming agent No.8 (the polyoxypropylene (three average addition mols) lauryl ether and Kao Corp.), defoaming agent No.11 (the polyoxypropylene (three average addition mols) polyoxyethylene (one average addition mol) lauryl ether and Kao Corp.), SN-Defoamer 15-P, the former star PC (all are Sannopuko), and ADEKA Pluronic series (Asahi Denka Kogyo K.K.), are mentioned.

[0042] The viewpoint of foam breaking with the viewpoint of dispersibility and foam breaking to a fatty-acid-ester system defoaming agent desirable as a defoaming agent (B) and that the viewpoint of foam inhibition nature to a polyalkylene glycol system defoaming agent is desirable and to a silicone system defoaming agent is desirable.

[0043] [Cement dispersing agent] The cement dispersing agent of this invention is the sum total of (A) and (B), and it is desirable to be especially used by 0.1 - 1.5% of the weight of the ratio further 0.02 to 2.0% of the weight 0.02 to 3.0% of the weight to cement (as solid content).

[0044] Moreover, as for the solid content weight ratio of the above-mentioned copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B), in the cement dispersing agent of this invention, $(A)/(B) = 100 / 0.01 - 100/5$, further $100 / 0.1 - 100/1$ are desirable.

[0045] To concrete, after mixing both beforehand, it may add, or you may add separately, and copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B) may be added after diluting with kneading water previously.

[0046] A part or the copolymer salt [both are hereafter called copolymer (C-1)] which carried out full neutralization can be used together for the copolymer or this copolymer obtained by copolymerizing the

monomer (A1) and monomer (A2) which were shown in the cement dispersing agent of this invention with said copolymer mixture (A), without changing a mole ratio with alkali. What illustrated the monomer used for manufacture of a copolymer (C-1) by said monomer (A1) and monomer (B-2) is mentioned. By n in a general formula (a1), since engine performance differs, a copolymer (C-1) selects suitable n for demand characteristics in consideration of the class and loadings of copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B). n in (1) general formula (a1) is the copolymer (C-1-i) specifically using or more 1 less than 50 monomer.

(2) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 50 less than 110 monomer (C-1-ii)

(3) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 110 300 or less monomer (C-1-iii)

What is necessary is just to use together with copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B) in consideration of *****, and each engine performance and application.

[0047] Moreover, a part or the copolymer salt [both are hereafter called copolymer (C-2)] which carried out full neutralization may be used together for the copolymer or this copolymer which is made to carry out copolymerization of at least one sort (C'), and the maleic acid, its salt or anhydride (C'') of the monomer expressed with the following general formula (c1) to the cement dispersing agent of this invention, and is obtained with alkali. As for the weight average molecular weight of a copolymer (C-2), 300-300,000 are desirable, and 5000-100,000 are more desirable. This molecular weight is measured like copolymer mixture (A). a copolymer (C-2) -- Maria Lim EKM, Maria Lim AKM (both Nippon Oil & Fats Co., Ltd.), and super one -- what is marketed by the trade name of 200 (electrochemistry company) can also be used.

Rc1O(Rc2O) rRc3 (c1) the inside of a formula, and the alkenyl radical of the Rc1:carbon numbers 2-5 -- desirable -- a vinyl group -- an allyl group and a metallyl radical -- more -- desirable -- the allyl group Rc2:carbon numbers 2-3 -- desirable -- the alkylene group Rc3:hydrogen atom of 2, or the alkyl group of carbon numbers 1-3 -- desirable -- methyl group r:2-150 -- desirable -- 2-90 -- more -- desirable -- 10-60 -- the number of 20-50 is expressed still more preferably. .

[0048] The amount of these copolymers (C-1) used (henceforth a copolymer (C) (C-2)) Although what is necessary is to take into consideration the amount of copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B), and just to determine suitably, when mainly concerned with the features of copolymer mixture (A) [-- (C) / [(A) + (C) --] --] -- $\times 100$ -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) -- desirable -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight). moreover -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- C --) -- mutual -- effectiveness -- taking into consideration -- [-- (-- A --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- C --) --] -- \times -- 100 -- 0 -- super- -- less than (% of the weight) 50 ratio -- it can also use -- this case -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight).

[0049] Moreover, the copolymer (C') which is made to carry out copolymerization of at least one sort (C2), and the maleic acid, its salt or anhydride (C3) of the monomer expressed with the following general formula (c2), and is obtained can also be used for the cement dispersing agent of this invention.

RO(R'O) rR" (c2) (among a formula, in the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and R', the alkylene group of carbon numbers 2-3 and R" express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3, and r expresses [R] the number of 2-150.) .

[0050] Moreover, to the cement dispersing agent of this invention, a melamine sulfonic-acid formalin condensate (C-3) may be used together (for example, refer to JP,63-37058,B). As a salt, the salt by the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, the trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. As a commercial item, there are my tee 150V-2 (Kao Corp. make), SMF-PG (Nissan Chemical Industries, Ltd.), mel MENTO F-10 (Showa Denko K.K. make), etc. Moreover, as for the weight ratio of (C-3) and the above-mentioned copolymer mixture (A), (A)/(C-3)=100 / 1 - 100/100 are desirable, 100 / 5 - 100/50 are more desirable, and 100 / 5 - 100/30 are more desirable.

[0051] Moreover, water soluble polymers other than the above (C-4) which are rich in thickening nature can also be used together. As a water soluble polymer, a kind is [choose / out of following (C-4-1) - (C-4-8)] desirable in it being few.

(C-4-1) By polyalkylene glycol (C-4-4) fermentation, such as a nonionic cellulose ether (C-4-2) acrylic-acid copolymer (C-4-3) polyethylene glycol To the alkylphenol which has the monohydric alcohol of the polysaccharide (C-4-5) xanthan gum (C-4-6) carbon numbers 6-30 obtained, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30, the amine of carbon numbers 6-30, or the carboxylic acid of carbon numbers 6-30 To the alkylphenol which has the monohydric alcohol of the alkylene oxide derivative (C-4-7) carbon numbers 6-30 which added an average of 10-1000 mols of

alkylene oxide, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30. The alkylene oxide derivative which added an average of 10-1000 mols of alkylene oxide, Some of resultant (C-4-8) polysaccharide with the compound which has one or more epoxy groups, its alkylation, hydroxyalkyl-ized derivatives, or the hydrogen atom of all hydroxyl groups. The hydrophobic substituent which has the hydrocarbon chain of carbon numbers 8-40 as a substructure (P), The polysaccharide derivative which it comes to permute by the ionicity hydrophilic radical (Q) which has as a substructure a radical more than a kind chosen from the group which becomes a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a sulfate radical list from these salts.

[0052] The weight ratio of a water soluble polymer (C-4) and copolymer mixture (A). When using the above (C-4-1), (C-4-2), (C-4-4), (C-4-6), and (C-4-7), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/1000$ are desirable, and $100 / 0.2 - 100/1000$ are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-3), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 2 - 100/5000$ are desirable, and $100 / 2 - 100/3000$ are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-5) and (C-4-8), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/100$ are desirable, $100 / 0.2 - 100/20$ are more desirable, and especially $100 / 0.2 - 100/10$ are desirable.

[0053] Moreover, the compound more than a kind chosen from the group which consists of hydroxy acid or its salt, a saccharide, and sugar-alcohol (C-5) can be blended with the cement dispersing agent of this invention. More than a kind of hydroxy acid chosen from a gluconic acid, glucoheptonic acid, an arabonic acid, a malic acid, and a citric acid is desirable among (C-5). As a salt of hydroxy acid, organic salt, such as sodium salt, potassium salt, a calcium salt, magnesium salt, ammonium salt, and a triethanolamine salt, and mineral salt are mentioned. Moreover, the compound of a saccharide more than a kind chosen from monosaccharide, oligosaccharide, and polysaccharide is desirable among (C-5). As for monosaccharide, a glucose, fructose, a galactose, saccharose, a xylose, loon TOSU, RIPOZU, isomerized sugar, etc. are mentioned for disaccharide, trisaccharide, a dextrin, etc. as an oligosaccharide. Moreover, the molasses containing these monosaccharides and oligosaccharide is mentioned. Moreover, the sorbitol of sugar-alcohol is desirable among (C-5). As (C-5), hydroxy acid or its salt, and a saccharide are desirable, and especially a saccharide is desirable. In the severe condition by which concrete temperature exceeds 30 degrees C, hydroxy acid, such as monosaccharides, such as saccharose and a glucose, and a gluconic acid, or the salt of those is desirable. As for the weight ratio of (C-5) and copolymer mixture (A), $(A)/(C-5) = 100 / 1 - 100/50$ are desirable, $100 / 3 - 100/40$ are more desirable, and $100 / 3 - 100/30$ are still more desirable.

[0054] The cement dispersing agent of this invention can also contain other additives (**). For example, rosin soap, saturation or unsaturated fatty acid, a hydroxy sodium stearate, Lauryl sulfate, alkylbenzene sulfonic acid (salt), alkane sulfonate, The polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether, polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate ester (salt), Polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether phosphoric ester (salt), AE-agent; retarder; frothing agent; thickener; silica sand; AE water-reducing agents, such as a protein ingredient, an alkenyl succinic acid, and alpha olefin sulfonate; A calcium chloride, Fusibility calcium salts, such as nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, a calcium bromide, and a calcium iodide, Sulfates, such as chlorides, such as ferric chloride and a magnesium chloride, a potassium hydroxide, High-early-strength agents, such as a sodium hydroxide, a carbonate, a thiosulfate, formic acid (salt), and alkanolamine, or an accelerator; foaming agent; Resin acid (salt), waterproofing agent; blast-furnace-slag; plasticizer; **** agents, such as fatty acid ester, fats and oils, silicone, paraffin, asphalt, and a wax, -- a; fly ash; high-range water reducing agent; silica fume; nitrite -- Rust-proofers, such as phosphate and a zinc oxide; (meta) giant-molecule emulsions, such as acrylic-acid alkyl, are mentioned.

[0055] The cement dispersing agent of this invention is useful outside freshly mixed concrete and the concrete oscillating product field also in which field of the various concrete the object for self-leveling, the object for refractories, the object for plaster, the object for gypsum slurry, a light weight or the object for heavyweight concretes, the object for AE, the object for repair, the object for pre PAKKUDO, the object for tray me, the object for grouts, for the cold seasons, etc.

[0056]

[Example] The copolymer mixture shown in the <copolymer mixture (A)> table 1 was manufactured. A monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) were changed in the middle of the reaction in that case.

[0057]

[Table 1]

共重合体 混合物	単量体(A1)		単量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比 *1	(A1'')/(A1''')/(A2) 重量比	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比 *2
	(A1')	(A1'')						
A-I	MPEGMM (75)	—	MAA	0~50	0.33	92.9/0/7.1	55.6	9.5
	MPEGMM (75)	—	MAA	50~90	0.18	87.5/0/12.5	44.4	
A-II	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.8
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	75~90	0.83	55.0/36.3/8.7	16.7	
A-III	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~55	0.37	80.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	55~75	0.61	80.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	75~80	0.85	80.0/32.3/7.7	16.7	
A-IV	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM (9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	

* 1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

* 2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

[0058]

[Table 2]

共重合体 混合物	単量体(A1)		単量体 (A2)	滴下時間 (分)	(A1)/(A2) モル比	(A1')/(A1'')/(A2) 重量比	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	(A2) 平均重量比
	(A1')	(A1'')						
A-I-Na	MPEGMM(75)	—	MAA	0~50	0.33	92.9/0/7.1	55.8	9.5
	MPEGMM(75)	—	MAA	50~90	0.18	87.5/0/12.5	44.4	
A-II-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.36	55.0/28.8/16.2	61.1	13.9
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.59	55.0/33.7/11.3	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.83	55.0/38.3/8.7	16.7	
A-III-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~55	0.37	60.0/25.6/14.4	61.1	12.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	55~75	0.61	60.0/29.9/10.1	22.2	
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	75~90	0.85	60.0/32.3/7.7	16.7	
A-IV-Na	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	0~45	1.13	55.0/38.4/6.6	50.0	7.3
	MPEGMM(120)	MPEGMM(9)	MAA	45~90	0.93	55.0/37.1/7.9	50.0	
A-V-Na	MPEGMM(9)	—	MAA	0~15	0.43	71.2/0/28.8	16.7	22.0
	MPEGMM(9)	—	MAA	15~90	0.37	78.4/0/20.8	83.3	

[0059] (Note) MPEGMM is the abbreviation for methoxy polyethylene glycol monomethacrylate among Table 1 and 2, and the figure in () is the number of ethylene oxide average addition mols (the following -- the same). moreover, MAA is a methacrylic acid (the following -- the same). Moreover, it means that "-Na" is sodium salt among Table 2. In addition, Table 1 and the copolymer mixture in two were manufactured according to the following examples of manufacture.

[0060] The water 329.9 weight section was taught to the <manufacture of example of manufacture 1:copolymer mixture A-II, and A-II-Na> glass reaction container, and the temperature up was carried out to 78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind after the nitrogen purge. Next, the 60% water-solution 216.4 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 75.5 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 38.3 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 27.7 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 30.8 weight section are dropped in 55 minutes. The 60% water-solution 78.7 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 32.1 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 9.7 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 8.2 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 9.2

weight section are dropped in 20 minutes. Furthermore, the 60% water-solution 59.0 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 26.0 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 5.6 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 5.4 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 6.0 weight section were dropped in 15 minutes. Mole-ratio (A1)/(A2) for every drop time is shown in Table 2. After dropping termination, after making it ripe at 78 degrees C for 60 minutes, the ammonium persulfate water-solution 20.7 weight section was added in 5 minutes 5%. It riped at 78 degrees C for 120 more minutes, and copolymer mixture A-II shown in Table 1 was obtained. Furthermore, the sodium-hydroxide water-solution 20.8 weight section was added 48%, and copolymer mixture A-II-Na shown in Table 2 was obtained. pH (20 degrees C) of the 5-% of the weight water solution of this copolymer mixture A-II-Na was 5.9. In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-III and A-III-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed twice were manufactured according to this example 1 of manufacture.

[0061] The water 423 weight section was taught to a <manufacture of example of manufacture 2:copolymer mixture A-V-Na> thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and the glass reaction container equipped with the reflux condenser, and the nitrogen purge was performed. After carrying out a temperature up to 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, MPEGMM (9) Then, the 44.9 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (1) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 14.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 18.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 13.8 weight section is dropped at coincidence in 15 minutes. Subsequently MPEGMM (9) The 250.5 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (2) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 59.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 65.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 57.6 weight section was dropped in 75 minutes, and dropping was terminated in a total of 90 minutes. After riping by this ** for 1 hour and dropping the ammonium persulfate water-solution 21.4 weight section over 10 minutes after dropping termination 5%, it is made to ripe at 70 degrees C for 2 hours, and the polymerization reaction was completed, and the sodium-hydroxide water-solution 57 weight section was added 48%, it neutralized, and copolymer mixture A-V-Na shown in Table 2 was obtained. pH of the 5-% of the weight water solution of this copolymer mixture A-V-Na was 6.0 (20 degrees C). In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-I, A-IV, A-I-Na, and A-IV-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed once were manufactured according to this example 2 of manufacture.

[0062] The defoaming agent (B) shown in the <defoaming agent (B)> table 3 was used.

[0063]

[Table 3]

B-I	シリコン系消泡剤 (TSA-770、ジーイー東芝シリコン(株))
B-II	シリコン系消泡剤 (KM-73A、信越シリコン社)
B-III	シリコン系消泡剤 (FSアンチフォーム013B、ダウコーニングアジア社)
B-IV	シリコン系消泡剤 (アンチフォームE-20、花王(株))
B-V	脂肪酸エステル系消泡剤 (フォームレックス797、日華化学社)
B-VI	エーテル系消泡剤 (消泡剤No.8、花王(株))
B-VII	エーテル系消泡剤 (消泡剤No.11、花王(株))
B-VIII	エーテル系消泡剤 (SNデフォーマー15-P、サンノブコ社)
B-IX	エーテル系消泡剤 (フォームスターPC、サンノブコ社)
B-X	エーテル系消泡剤 (アデカフルロニック25R-2、旭電化工業(株))

[0064] The copolymer shown in the <copolymer (C)> table 4 was manufactured. The monomer (C1) and the weight ratio of (C2) presupposed that it is fixed at that time.

[0065]

[Table 4]

共重合体	単量体(C1)	単量体(C2)	(C2)重量比*1
C-I	MPEGMM (9)	MAA	22.0
C-II	MPEGMM (75)	MAA	9.2
C-III	MPEGMM (120)	MAA	12.6
C-IV	MPEGMM (120)	MAA	6.0
C-V	MPEGMM (120)	MAA	2.9
C-VI	AE	MA	12.7
C-VII	マイティ150V-2 (メランスルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株))		
C-I-Na	C-I のナトリウム塩(中和度70%)		
C-III-Na	C-III のナトリウム塩(中和度70%)		
C-IV-Na	C-IV のナトリウム塩(中和度70%)		
C-V-Na	C-V のナトリウム塩(中和度70%)		

* 1 : (C2) / [(C1) + (C2)] の重量比

[0066] (Note) AE is the abbreviation for methoxy polyethylene-glycol (n= 32) monoallyl ether among Table 4, and MA is a maleic anhydride.

[0067] <Concrete test condition> (1) ingredient W= tap water C= ordinary portland cement (specific gravity = 3.16)

LS= limestone impalpable powder (specific gravity =2.70, specific surface area of cement by blaine = 5200)

Fine aggregate = from Kanto Kimitsu (specific gravity = 2.63)

Coarse aggregate = osteoclasts from Ibaragi (specific gravity = 2.62)

W/C -- combination of the concrete prepared with the (2) combination above-mentioned ingredient =(unit weight of unit weight/C of W) x100%second/a=[fine aggregate volume/(fine aggregate volume + coarse aggregate volume)] x100% is shown in Table 5.

[0068]

[Table 5]

	W/C (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	LS (kg/m ³)
配合 I	43.2	48.0	160	370	0
配合 II	30.0	48.0	165	400	150
配合 III	34.0	40.0	170	500	0

[0069] (3) The ingredient and dispersant for 30l. of performance-evaluation concrete were fed into the compulsive biaxial mixer (50l.), it kneaded for 90 seconds, and the following engine performance immediately after discharge was evaluated. In addition, any trial was carried out at the room temperature of 20 degrees C (concrete temperature of 20 degrees C). A result is shown in Tables 6-10. Tables 6 and 7 are the results of Tables 8 and 9 carrying out Table 10 to the concrete combination III of Table 5 to the concrete combination II of Table 5 to the concrete combination I of Table 5.

[0070] The initial slump index (JIS-A1101) of a <evaluation by the 3-1:combination I> (3-1-1) appending rate measures the appending rate to the total fine particles of 21 mixture [copolymer] (A) component taken to be set to **1cm, and the solid content of a copolymer (C). Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0071] (3-1-2) The percentage of the slump index 30 minutes after receiving the initial slump index of holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0072] (3-1-3) Shuttering with a 20cm[10cm by] x height of 50cm which applied machine oil as a remover was filled up with the concrete after measuring the slump index 30 minutes after a surface fine sight, fine vibration was added for 15 seconds by table vibrator, and the specimen was fabricated. The number of air bubbles with a diameter [in the concrete front face after hardening] of 2mm or more was measured about the area of 2 100cm, and the surface fine sight was judged on the following criteria.

[0073]

xx; by 20 or more pieces, the non-filling section remains [the number of air bubbles] in a part.

x; at 20 or more pieces, the non-filling section does not have the number of air bubbles.

**; by 5-19 pieces, many air bubbles with a diameter of 1-2mm exist [the number of air bubbles].

O; by 5-19 pieces, the number of air bubbles is accepted for the residual of air bubbles with a diameter of 1-2mm.

O O; by four or less pieces, the number of air bubbles is accepted for the residual of air bubbles with a diameter of 1-2mm.

O; by four or less pieces, air bubbles with a diameter of 1-2mm are not accepted for the number of air bubbles.

[0074] (3-1-4) The shuttering for compression tests (the specimen diameter of 10cm, specimen height of 20cm) was filled up with the concrete after measuring the slump index 30 minutes after steam-curing reinforcement, and steam curing of 65 degree-Cx 4 hours was carried out to the room temperature after standing for 30 minutes. After steam curing and after putting at 20 degrees C for 1 hour, the compressive strength of a specimen was measured according to JIS-A1132 / A1108.

[0075] <3-2: Measure the appending rate to the total fine particles of the evaluation > (3-2-1) appending rate slump flow-value 650 mixture [copolymer] (A) component taken to be set to **10mm [a hi-performance concrete construction guide (concrete library 93)], and the solid content of a copolymer (C) by Combination II. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0076] (3-2-2) The percentage of the slump index 30 minutes after receiving the initial slump index of holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0077] (3-2-3) It is the same as the surface fine sight above (3-1-3).

[0078] <3-3: The initial slump index (JIS-A1101) of an evaluation > (3-3-1) appending rate by Combination III measures the appending rate to the total fine particles of 8 mixture [copolymer] (A) component taken to be set to **1cm, and the solid content of a copolymer (C). Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0079] (3-3-2) It is the same as the holdout above (3-1-2).

[0080] (3-3-3) 13kg was supplied to the shuttering for centrifugal molding with the concrete after measuring the slump index 30 minutes after [of concrete] tightness extent, a bore [of 20cm], and a height of 30cm, and the centrifugal compaction was performed. Centrifugal conditions were made by 15G and, subsequently made them 6 minutes by gravitational acceleration 5G 30G for 2 minutes for 1 minute. At the centrifugal process of 30G, tightness extent of 2 minutes, 4 minutes, and 6 minutes after was observed visually, and the following criteria estimated.

O It is closed in; smooth.

**; the smooth nature of an inside or external surface is a little bad.

x; ballast is exposed and the smooth nature of an inside or external surface is remarkably bad.

[0081] (3-3-4) In the compressive strength above (3-3-3), the compressive strength 28 days after the specimen of 4 minutes after was measured at the centrifugal process of 30G according to JIS-A1132 /

A1108.

[0082]

[Table 6]

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		(A)又は(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 欠陥	蒸気発生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%*	種類	重量%				
比較例	1-1	—	—	—	B-V	0.20	C-VII	100	0.70	47	× ×	8.8
	1-2	—	—	—	B-V	0.20	C-I (Y=22.0)	100	0.25	70	△	6.7
	1-3	—	—	—	B-V	0.20	C-IV (Y=6.0)	100	0.22	82	×	9.0
	1-4	A-I (X=9.5)	100	—	—	—	—	—	0.22	75	×	8.5
実施例	1-1	A-III (X=12.3)	100	—	B-V	0.20	—	—	0.22	77	△	9.0
	1-2	A-II (X=13.9)	65.0	A-IV (X=7.3)	35.0	0.20	—	—	0.20	82	○	9.1
	1-3	A-III-Na (X=12.3)	100	—	B-V	0.20	—	—	0.23	78	△	9.1
	1-4	A-II-Na (X=13.9)	65.0	A-IV-Na (X=7.3)	35.0	0.20	—	—	0.20	84	○	9.0

* 消泡剤(B)の重量%は、共重合体混合物(A)及び共重合体(C)の固形分の総量に対する重量%である(以下同様)。

[0083] the average weight ratio [as opposed to all the monomers in the case of manufacture of copolymer mixture (A) in front Naka and X] of a monomer (A2) and Y are the average weight ratios of a monomer (C2) to all the monomers in the case of manufacture of a copolymer (C) (the following -- the same).

[0084]

[Table 7]

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 臭観	蒸気養生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
2-1	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-I	0.30	C-I (Y=22.0)	20	—	—	0.22	80	〇〇	8.0
2-2	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.30	C-II (Y=9.2)	20	—	—	0.20	82	〇〇	8.8
2-3	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-VI	0.30	C-VI (Y=12.7)	20	—	—	0.22	88	〇〇	8.7
2-4	A-II (X=13.9)	50	A-IV (X=7.3)	30	B-X	0.30	C-I (Y=22.0) C-V (Y=2.9)	10 10	—	—	0.22	90	〇〇	8.5
2-5	A-II (X=13.9)	50	—	—	B-VIII	0.30	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0) C-VII	5 35 10	—	—	0.20	88	〇〇	9.0
2-6	A-II (X=13.9)	45	A-IV (X=7.3)	45	B-IX	0.30	—	—	サッカロース	10	0.24	90	◎	8.0
2-7	A-II-Na (X=13.9)	50	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-V	0.30	C-VI-Na (Y=12.7)	20	—	—	0.22	87	〇〇	8.6
2-8	A-II-Na (X=13.9)	50	A-I-Na (X=8.5)	30	B-IX	0.30	C-I-Na (Y=22.0) C-V-Na (Y=2.9)	10 10	—	—	0.22	91	〇〇	8.5
2-9	A-II-Na (X=13.9)	70	A-V-Na (X=22.0)	20	B-IX	0.30	—	—	サッカロース	10	0.24	92	◎	7.8

実施例

[0085]
[Table 8]

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 実観	蒸気発生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
3-1	A-II (X=13.9)	40	A-IV (X=7.3)	30	B-II	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	—	—	0.22	90	◎	10.0
3-2	A-II (X=13.9)	36	A-IV (X=7.3)	27	B-IV	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	18 9	グルコン酸 ナトリウム	10	0.25	95	◎	9.0
3-3	A-II (X=13.9)	32	A-IV (X=7.3)	24	B-VII	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子A	20	0.24	90	◎	9.0
3-4	A-II (X=13.9)	39.99	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子B	0.01	0.24	92	◎	9.8
3-5	A-II (X=13.9)	41	A-IV (X=7.3)	34	B-VII	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子C	1.00	0.24	92	◎	9.0
3-6	A-II (X=13.9)	39.5	A-IV (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III (Y=12.6) C-IV (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子D	0.50	0.24	91	◎	8.8

実施例

[0086]

[Table 9]

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		その他		(A)+(C) の添加率 (%)	保持性 (%)	表面 状態	蒸気差生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
3-7	A-II-Na (X=13.9)	36	A-IV-Na (X=7.3)	27	B-IV	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=6.0)	18 9	グルコン酸 ナトリウム	10	0.25	97	◎	9.1
3-8	A-II-Na (X=13.9)	32	A-IV-Na (X=7.3)	24	B-VII	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子A	20	0.24	91	◎	8.9
3-9	A-II-Na (X=13.9)	39.99	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子B	0.01	0.24	92	◎	9.9
3-10	A-II-Na (X=13.9)	41	A-IV-Na (X=7.3)	34	B-VII	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=6.0)	16 8	水溶性 高分子C	1.00	0.24	93	◎	9.0
3-11	A-II-Na (X=13.9)	39.5	A-IV-Na (X=7.3)	30	B-III	0.15	C-III-Na (Y=12.6) C-IV-Na (Y=6.0)	20 10	水溶性 高分子D	0.50	0.24	90	◎	8.7
実施例														

[0087] The water soluble polymers in Table 8 and 9 are as follows.

- Water soluble polymer A : polyethylene glycol (weight average molecular weight 20000)
- a water soluble polymer B -- :octadecyl (whenever [permutation] 0.0032)-3-sulfo-2-hydroxypropyl (whenever [permutation] 0.332)-hydroxyethyl cellulose -- the an average of 200 mol addition product of - water soluble polymer C:EO(s) of oleyl alcohol and the an average of 200 mol addition product of water soluble polymer D:EO(s) of oleyl alcohol, and a resultant (water soluble polymer No.12 of the example 12 of manufacture of JP,8-73250,A) with vinyl cyclohexene diepoxide.

[0088]

[Table 10]

	共重合体混合物(A)				消泡剤(B)		共重合体(C)		(A)+(C) の添加 率 (%)	保持性 (%)	コンクリートの締まり程度			蒸気養生強度 (N/mm)
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%			2分後	4分後	6分後	
比較例	4-1	—	—	—	B-V	0.10	C-II (Y=9.2)	100	0.15	65	×	○	○	8.4
実施例	4-1	A-II (X=13.9)	65.0	A-IV (X=7.3)	35.0	B-V	0.10	—	0.13	80	○	○	○	10.1
	4-2	A-II-Na (X=13.9)	65.0	A-IV-Na (X=7.3)	35.0	B-V	0.10	—	0.13	82	○	○	○	10.3

[0089] Even if it uses a defoaming agent (B) together in spite of comparatively a lot of use from the example 1-1 of a comparison in the case of a melamine system dispersant (C-VII), the fall of holding power is large, a restoration condition is bad, and it turns out that a non-filling part (the so-called rock pocket) remains in the front face of the specimen after hardening. Moreover, in the case of an EO average addition mol several n small copolymer (C-I), a surface fine sight is comparatively good, but the example 1-2 of a comparison shows that steam-curing reinforcement is low. Moreover, in the case of an EO average addition mol several n large copolymer (C-IV), the viscosity of fresh concrete is high, and the example 1-3 of a comparison shows that big air bubbles remain at the fine sight after hardening. Moreover, as for the example 1-4 of a comparison, in a copolymer mixture (A) independent, air bubbles small on the front face after hardening remain so much, and that it is a little low also shows steam-curing reinforcement.

[0090] On the other hand, concomitant use with copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B) shows that dispersibility, a surface fine sight, and steam-curing reinforcement are discovered with sufficient balance from an example 1-1 to 1-4 compared with the example 1-1 to 1-4 of a comparison. Especially, if two or more copolymer mixture (A) is used from an example 1-2, holdout is improved and the fluidity at the time of restoration is good, and it turns out that the improvement effect of a surface fine sight improves.

[0091] Moreover, it turns out that a fresh condition will become good according to the property of a copolymer (C), and a surface fine sight will be further improved from an example 2-1 to 2-9 if a copolymer (C) is further blended with the concomitant use system of copolymer mixture (A) and a defoaming agent (B).

[0092] Moreover, an example 3-1 to 3-11 shows discovering distributed holdout, a surface fine sight, and steam-curing reinforcement with sufficient balance good, even when the cement dispersing agent of this invention is applied to hi-performance concrete.

[0093] Moreover, by using the cement dispersing agent of this invention also in a centrifugal compaction method shows that distributed holdout, centrifugal compaction nature, and steam-curing reinforcement are discovered good from the example 4-1 of a comparison, an example 4-1, and contrast of 4-2.

[Translation done.]